

TITLE: Crosslinking agent for water sol. polymer contg. hydroxyl gp. - comprises polycarbonate acid and oxo acid salt of phosphorus

PATENT-ASSIGNEE: SUMITOMO CHEM CO LTD (SUMO)

PRIORITY-DATA: 1993JP-0253214 (October 8, 1993)

Search Selected

Search All

Clear

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> JP 3582089 B2	October 27, 2004		009	C08L101/14
<input type="checkbox"/> JP 07102110 A	April 18, 1995		006	C08K005/092

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 3582089B2	October 8, 1993	1993JP-0253214	
JP 3582089B2		JP 7102110	Previous Publ.
JP 07102110A	October 8, 1993	1993JP-0253214	

INT-CL (IPC): C08 J 3/24; C08 K 3/32; C08 K 5/092; C08 K 5/11; C08 L 29:04; C08 L 101/06; C08 L 101/14

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 07102110A

BASIC-ABSTRACT:

Crosslinking agent for water-sol. high polymer contg. hydroxyl gp. comprises polycarboxylic acid and salt of oxo acid of phosphorus.

Also claimed are: (1) method for crosslinking water-soluble high polymer contg. hydroxyl group which uses the crosslinking agent. (2) crosslinking compsn. contg. water-sol high polymer contg. hydroxyl gp., polycarboxylic acid and salt of oxo acid of phosphorus.

Polycarboxylic acid is pref. 1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid or poly(metha)acrylic acid. Salt of oxo acid of phosphorus is sodium hypophosphite. The amt. of salt of oxo acid of phosphorus is pref. 5-100 wt.% based on polycarboxylic acid and 10-30 wt.% based on poly(metha)acrylic acid. Water-soluble high polymer contg. hydroxyl group is e.g. polyvinyl alcohol, modified polyvinyl alcohol or starch.

USE/ADVANTAGE - Useful for e.g. adhesive, paint of processing of fibre or paper.

Water-sol. high polymer contg. hydroxyl gp. can be effectively crosslinked and water-insolubilised.

In an example, crosslinking polyvinyl alcohol film was prepd. by treating a compsn. contg. 100 pts. of 10% polyvinyl alcohol aq. soln., 10 pts. of 10% 1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid aq. soln. and 5 pts. of 10% sodium hypophosphite aq. soln..

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 07102110A

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: A60 E11 E17 F06 F09 G02 G03

CPI-CODES: A08-C01; A08-D02; A11-C02; E10-C02A; E10-C02B; E10-C02F; E31-K07; F01-H06; F03-C; F03-E01; F05-A06; G02-A03; G02-A05C; G03-B01; G03-B02;

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-102110

(43) 公開日 平成7年(1995)4月18日

(51) Int.Cl. ^a	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 5/092	K A R	7242-4 J		
C 0 8 J 3/24	C E X Z			
C 0 8 K 3/32	K A G			
C 0 8 L 101/06				
101/14	L T B	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-253214

(22) 出願日 平成5年(1993)10月8日

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 田中 治男

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 吉田 義史

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 架橋剤、架橋方法および架橋性組成物

(57) 【要約】

【目的】 ポリビニルアルコールのような水酸基を有する水溶性高分子を耐水化するのに有効な架橋剤を提供する。

【構成】 ポリカルボン酸（例えば1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸やポリ（メタ）アクリル酸）と、リンのオキソ酸の塩（例えば次亜リン酸ソーダ）とからなる架橋剤が提供される。また、この架橋剤を用いて水酸基含有水溶性高分子を架橋する方法、さらには、該高分子および該架橋剤を含む架橋性組成物が提供される。

【効果】 水酸基を有する水溶性高分子を有効に架橋し、耐水化する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリカルボン酸とリンのオキソ酸の塩とからなることを特徴とする、水酸基を有する水溶性高分子の架橋剤。

【請求項2】ポリカルボン酸が1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸である請求項1記載の架橋剤。

【請求項3】リンのオキソ酸の塩が、ポリカルボン酸に対し5~100重量%存在する請求項1または2記載の架橋剤。

【請求項4】ポリカルボン酸がポリ(メタ)アクリル酸である請求項1記載の架橋剤。

【請求項5】ポリ(メタ)アクリル酸が、25重量%水溶液の25℃における粘度20cps以上である請求項4記載の架橋剤。

【請求項6】リンのオキソ酸の塩が、ポリ(メタ)アクリル酸に対し10~30重量%存在する請求項4または5記載の架橋剤。

【請求項7】リンのオキソ酸の塩が次亜リン酸ソーダである請求項1~6のいずれかに記載の架橋剤。

【請求項8】水酸基を有する水溶性高分子に対し、ポリカルボン酸およびリンのオキソ酸の塩を適用することを特徴とする、該水溶性高分子の架橋方法。

【請求項9】ポリカルボン酸を該水溶性高分子に対し3~20重量%の割合で、そしてリンのオキソ酸の塩を該ポリカルボン酸に対し5~100重量%の割合で適用する請求項8記載の方法。

【請求項10】水酸基を有する水溶性高分子、ポリカルボン酸およびリンのオキソ酸の塩を含有することを特徴とする架橋性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、水酸基を有する水溶性高分子の架橋剤、架橋方法および架橋性組成物に関する。さらに詳しくは、ポリビニルアルコールのような水酸基を有する水溶性高分子を、バインダー、剛度付与剤、寸法安定化剤などとして用いる際に、その耐湿性や耐水性を高めたり、あるいは水不溶性化するのに好ましい架橋剤およびその適用に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、でんぷんまたはその誘導体など、水酸基を有する水溶性高分子は、各種接着剤や、繊維、紙および不織布の加工、保護コロイドの増粘剤、塗料など、多くの産業分野で用いられている。このような高分子は、水溶性であるがために、耐湿性および耐水性に劣り、それが利用分野によっては大きな障害となっている。

【0003】かかる水溶性高分子の耐湿性や耐水性を向上させるため、これまでに多くの提案がなされている。例えば、N-メチロールメラミン樹脂のようなN-メチロール化合物は、水酸基を有する水溶性高分子を架

橋し、かかる水溶性高分子に優れた耐水性を付与する。同様の目的で、グリオキザールやグルタルアルデヒドのようなジアルデヒド類、ジイソシアネート類、ブロック化ジイソシアネート類、銅、ホウ素、アルミニウム、チタン、亜鉛、スズ、クロムなどの化合物からなる錯化剤、二塩基性以上のカルボン酸などを用いる方法が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、N-メチロール化合物にはホルムアルデヒドを発生するという問題がある。また他の化合物を用いる方法も、適用後の水溶性高分子に着色や黄変を生じたり、水溶性高分子に適用する際に著しい増粘をきたしたり、水溶性高分子を不溶化させるために高温で長時間の熱処理を必要とするなどの問題があり、さらには得られる架橋効果が必ずしも十分でないといった問題もある。

【0005】かかる事情に鑑み、本発明者らは鋭意研究を行った結果、本発明に至った。したがって本発明の目的の一つは、従来品の問題点を解決した水酸基含有水溶性高分子の架橋剤を提供することにある。

【0006】本発明の別の目的は、ホルムアルデヒド起因成分を含有せず、したがってホルムアルデヒドを発生しない架橋剤を提供することにある。

【0007】本発明のさらなる目的は、架橋により着色や黄変を生じることのない架橋剤を提供することにある。

【0008】さらに本発明の別の目的は、水酸基を有する水溶性高分子を工業的に有用かつ簡便な方法で水不溶化させることができ、それにより、その水溶性高分子に対して耐湿性および耐水性を付与することができる架橋剤を提供することにある。

【0009】本発明のさらに別の目的は、かかる架橋剤を用いて水酸基含有水溶性高分子を架橋する方法を提供し、さらには、水酸基含有水溶性高分子の架橋性組成物を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、以上の課題を解決することを目的としてなされたものであり、その要旨とするところは、水酸基を有する水溶性高分子の架橋剤であって、ポリカルボン酸とリンのオキソ酸の塩とからなることを特徴とするものである。また本発明は、水酸基を有する水溶性高分子に対し、ポリカルボン酸およびリンのオキソ酸の塩を適用することにより、その水溶性高分子を架橋する方法を提供するものである。本発明はさらに、水酸基を有する水溶性高分子、ポリカルボン酸およびリンのオキソ酸の塩を含有する架橋性組成物を提供する。以下、本発明を詳細に説明する。

【0011】本発明の架橋剤の適用対象となる水酸基を有する水溶性高分子とは、ポリビニルアルコールおよび各種変性ポリビニルアルコール、でんぷんおよびその

誘導体、さらにはカルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースのようなセルロース誘導体など、その化学構造中に水酸基を有し、実質的に水溶性である高分子をいう。かかる水酸基を有する水溶性高分子に対して適用される本発明の架橋剤は、ポリカルボン酸とリンのオキソ酸の塩とからなるものである。

【0012】架橋剤の一方の成分であるポリカルボン酸とは、1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物をいい、クエン酸、マレイン酸、酒石酸、コハク酸、イタコン酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸などが例示される。とりわけ、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸およびポリ(メタ)アクリル酸が、好ましく用いられる。ポリ(メタ)アクリル酸の場合は、その25重量%水溶液の25℃における粘度が20cps以上のものが、良好な加工効果を与える点で好ましく、さらには作業性などの点から、かかる粘度が5000cps以下のものがより好ましい。

【0013】ここでいうポリ(メタ)アクリル酸は、アクリル酸またはメタクリル酸の単独重合体のほか、アクリル酸および/またはメタクリル酸に、クロトン酸、ビニル乳酸、マレイン酸、フマル酸、アコニット酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、メチレンマロン酸のような、(メタ)アクリル酸以外のエチレン性不飽和カルボン酸を共重合させたものであってもよい。さらには、他の共重合可能なエチレン性不飽和化合物を共重合させたものでもよく、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレートのような、C₃~C₅のエチレン性不飽和カルボン酸のアミド、ニトリルもしくはエステル類、または、酢酸ビニル、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、エチレン、プロピレン、スチレン、 α -メチルスチレン、核メチル置換スチレンなどを共重合させることもできる。

【0014】(メタ)アクリル酸以外の不飽和カルボン酸を共重合させる場合は、かかる不飽和カルボン酸を任意の割合で用いることができるが、カルボキシル基を有しないモノマーを共重合成分とする場合は、ポリ(メタ)アクリル酸の水溶性を阻害しない範囲で、好ましくは(メタ)アクリル酸を含むモノマーの全重量を基準として20重量%以下で用いることができる。

【0015】ポリ(メタ)アクリル酸は、塊状重合、水溶液重合、有機溶媒中での重合、照射重合、ポリ(メタ)アクリル酸エステルのケン化などの方法で合成することができる。いずれの方法で合成されたものであっても本発明に適用できるが、本発明では通常水溶液として

用いるため、水溶液重合が工業的に有利である。

【0016】本発明の架橋剤を構成するもう一方の成分は、リンのオキソ酸の塩である。ここでリンのオキソ酸とは、リン-酸素結合を有する酸をいい、例えば、次亜リン酸、亜リン酸、ピロ亜リン酸(P^3-O-P^3 -酸)、次リン酸、二リン酸、二亜リン酸(P^2-P^4 -酸)、リン酸、トリポリリン酸、ヘキサメタリン酸などを包含する。これらリンのオキソ酸の水溶性塩、例えばアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩などが、本発明において用いることができる。なかでも、ナトリウム塩が工業的には有利に用いられる。リンのオキソ酸が多塩基酸である場合、その正塩はもちろん、酸性塩も用いることができる。リンのオキソ酸の塩としては、特に次亜リン酸ソーダが好ましい。

【0017】本発明の架橋剤は、以上説明したようなポリカルボン酸およびリンのオキソ酸の塩からなるものであるが、これらは予め混合しておいてもよく、また水酸基を有する水溶性高分子にそれぞれ別々に添加してもよい。ポリカルボン酸とリンのオキソ酸の塩との割合は特に制限されるものでないが、通常は、ポリカルボン酸に対し、リンのオキソ酸の塩を5~100重量%の割合で用いるのが好ましい。ポリカルボン酸がポリ(メタ)アクリル酸であるときは、そのポリ(メタ)アクリル酸に対し、リンのオキソ酸の塩を10~30重量%の割合で使用するのがより好ましい。

【0018】水酸基を有する水溶性高分子に本発明の架橋剤を適用するにあたって、その方法に特別な制限はないが、一般的には、水溶性高分子の水溶液にポリカルボン酸およびリンのオキソ酸の塩を加えて溶解させるといった方法を採用することができる。ポリカルボン酸およびリンのオキソ酸の塩は、それぞれの水溶液または、両者を含有する混合水溶液の形で用いるのが好ましい。こうしてポリカルボン酸およびリンのオキソ酸の塩を配合された水溶性高分子は、従来と同様の方法でフィルム化したり、あるいは紙、繊維、不織布などに含浸またはコーティングし、必要に応じて乾燥したあと、120~200℃で15秒~5分間熱処理するといった方法により、最終製品とすることができる。

【0019】本発明の架橋剤を適用するにあたって、水酸基を有する水溶性高分子は、先に例示したものをそれぞれ単独で、または2種以上を混合して使用することができる。さらにはこうした水酸基を有する水溶性高分子以外に、水溶性または水分散性の高分子が含まれてもよく、また充填剤、防腐剤、着色剤、消泡剤、発泡剤、分散剤、乳化剤、流動性調整剤、可塑剤、pH調整剤、各種油剤などの各種添加剤が含まれていてもよい。

【0020】水酸基を有する水溶性高分子に対する架橋剤の使用割合も特に制限されるものでないが、一般には、その水溶性高分子に対して、ポリカルボン酸が3~

20重量%となるように用いるのが好ましい。

【0021】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお例中、含有量を表す%および量比を表す割合または部は、特にことわらないかぎり、いずれも重量基準である。

【0022】実施例1

ケン化度99モル%、平均重合度1700のポリビニルアルコール(PVA)を水に溶解し、10%水溶液とし、別途、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸(BTCA)と次亜リン酸ソーダ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)を、それぞれ10%水溶液とした。そしてこれらを表1に示す*

煮沸処理後の湿潤フィルムの直径

$$\text{膨潤率} = \frac{\text{煮沸処理後の湿潤フィルムの直径}}{\text{煮沸処理前のフィルムの直径}} \times 100 (\%)$$

煮沸処理前のフィルムの直径

【0025】

煮沸処理後の溶解残渣重量

$$\text{残存率} = \frac{\text{煮沸処理後の溶解残渣重量}}{\text{煮沸処理前のフィルム重量}} \times 100 (\%)$$

煮沸処理前のフィルム重量

【0026】実施例2～5

実施例1で用いた1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸を表1に示す他のポリカルボン酸に置き換え、また次亜リン酸ソーダの量を一部変更した以外は、実施例1と同様のテストを行い、表1の結果を得た。表中のポリアクリル酸は、2.5%水溶液の25℃における粘度が6cpsであった。

※【0027】比較例1

架橋剤を用いずに、ポリビニルアルコールのみで実施例1と同様に処理した。この場合、水中で2時間煮沸後にフィルムは完全に溶解していたため、フィルム膨潤率の測定はできなかった。

【0028】

※【表1】

	配 合 比			処理後のフィルム形状	膨潤率	残存率 (不溶解率)
	10% PVA	10% ポリカルボン酸	10% $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$			
実施例1	100部	BTCA 10部	5部	原形	104%	97%
" 2	"	ポリアクリル酸 10部	2部	"	104%	94%
" 3	"	ポリアクリル酸 5部	1部	"	104%	84%
" 4	"	クエン酸 10部	5部	"	125%	76%
" 5	"	酒石酸 10部	5部	"	150%	77%
比較例1	100部	—	—	消失	—	0%

【0029】実施例6

ケン化度88モル%、平均重合度500のポリビニルアルコール(PVA)を水に溶解し、10%水溶液とした。別途、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸(BTCA)と次亜リン酸ソーダ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)を、それぞれ10%水溶液とした。そしてこれらを表2に示す割合で配合し、混合した。この配合液を実施例1と同様の方法で乾燥して、フィルムを得た。

★【0030】こうして得たフィルムを、オープンにて130℃で30分間熱処理したあと、フィルムの着色状態を観察した。また、熱処理後のフィルムを約100倍量の水中に20℃で24時間浸漬したあと、フィルムの膨潤率およびフィルムの残存率(不溶解率)を実施例1と同様の計算式で求めた。結果を表2に示す。

【0031】実施例7および8

★50 実施例6で用いた次亜リン酸ソーダを表2に示す他のリ

ンのオキソ酸の塩に変えた以外は、実施例6と同様にテストし、表2の結果を得た。

【0032】比較例2～5

表2に示す配合液を用いた以外は実施例6と同様にテストし、表2の結果を得た。なお、ポリカルボン酸および*

*触媒を用いなかった比較例5では、水中浸漬後のフィルムがほとんど原形をとどめない程度に溶解していたため、膨潤率の測定はできなかった。

【0033】

【表2】

	配 合 比			熱処理 後のフ ィルム の着色	膨潤率	残存率 (不溶 解率)
	10% PVA	10% BTCA	触 媒 (10% 溶液)			
実施例6	100 部	10 部	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 3 部	無着色	130%	89%
" 7	"	"	NaH_2PO_4 3 部	"	140%	82%
" 8	"	"	$(\text{NaPO}_3)_x$ 3 部	"	135%	74%
比較例2	100 部	10 部	—	無着色	150%	50%
" 3	"	"	H_3PO_4 3 部	茶褐色	130%	71%
" 4	"	"	$\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 3 部	黄 色	140%	46%
" 5	100 部	—	—	無着色	—	2%

【0034】実施例9～12

実施例6で用いた1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸に代えて、25%水溶液の25℃における粘度が10cps、21cps、100cps および1000cpsである4種類のポリアクリル酸のいずれかを用い、実施例6と同様の方法でフィルムを作成し、熱処理および水中浸漬に供した。そして水中浸漬後のフィルムの残存率(不※

※溶解率)を実施例1と同様の計算式で求め、表3の結果を得た。

【0035】実施例13および14ならびに比較例6

表3に示す割合の配合液を用いた以外は、実施例9と同様にテストし、表3の結果を得た。

【0036】

【表3】

	配 合 比			残存率 (不溶解率)
	10% PVA	10% ポリアクリル酸	10% $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
実施例9	100 部	(1000 cps) 10 部	3 部	62%
" 10	"	(100 cps) 10 部	"	59%
" 11	"	(21 cps) 10 部	"	50%
" 12	"	(10 cps) 10 部	"	23%
実施例13	100 部	(100 cps) 10 部	1 部	60%
" 14	"	" "	5 部	43%
比較例6	100 部	(100 cps) 10 部	—	41%

注) ポリアクリル酸の()内は、25%水溶液の25℃における粘度を表す。

【0037】実施例15～17および比較例7～9

水酸基を有する高分子として、日食 MS-3600(変性でんぶん、日本食品化工社品)を10%濃度で糊化したもの、セロゲン PR-P(カルボキシメチルセルロース、第★50

★一工業製薬社品)を10%の水溶液としたもの、およびスミカフレックス400(ポリビニルアルコールを保護コロイドとして含有するエチレン-酢酸ビニルコポリマーエマルジョン、住友化学工業社品)を固形分10%の水溶液としたもの、それぞれを用いた。一方、ポリカルボン酸として、25%水溶液の25℃における粘度が62

cps であるポリアクリル酸の10%水溶液を、またリンのオキソ酸の塩として、次亜リン酸ソーダの10%水溶液を用いた。これらから表4に示す配合液を調製した。ただし比較例7～9では、水酸基を有する高分子の糊化液または水溶液のみを用いた。

【0038】これらの配合液それぞれにつき、実施例6と同様の方法で、フィルム化、得られたフィルムの熱処*

*理、および熱処理後のフィルムの水中浸漬を行った。水中浸漬後のフィルムの残存率（不溶解率）を実施例1に示した計算式で求め、またフィルムを浸漬したあとの水の状態、および水中浸漬後のフィルムの状態を観察した。結果を表4に示す。

【0039】

【表4】

	配 合 比			残存率 (不溶解率)	浸漬水の 状態	浸漬後の フィルムの状態
	10% ポリマー	10% ポリ アクリ ル酸	10% 次亜 リン酸 ソーダ			
実施例15	MS-3600 100 部	10 部	2 部	84%	透明	粘着性のないゲル状
比較例7	"	—	—	61%	白濁	粘着性のあるゲル状
実施例16	セロゲン PR-P 100 部	10 部	2 部	90%	透明	フィルム状 (原形保持)
比較例8	"	—	—	14%	透明	膨潤ゲル状
実施例17	ミカレックス 400 100 部	10 部	2 部	94%	透明	ほとんど粘着性のない フィルム状で摩擦にも堅牢
比較例9	"	—	—	91%	白濁	粘着性のあるフィルム状で 摩擦により水分散

【0040】

※高分子を有効に架橋し、耐水化することができる。

【発明の効果】本発明によれば、水酸基を有する水溶性※

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

// C 08 L 29:04